



A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

12

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE 11) No de publication : 2 787 348
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE 12) No d'enregistrement national : 98 16283
 INSTITUT NATIONAL 13) Utiliser que pour les commandes de reproduction
 PARIS

15) Int. Cl⁷: B 01 F 17/00, B 01 F 3/08, C 11 D 17/00, I/831,
 A 61 K 9/107, T/00

16) Date de dépôt : 18.12.98.
 17) Demandeur(s) : ARCANE INDUSTRIES Société Ano-
 nyme — FF.

18) Inventeur(s) : ANGEL JEAN MARC et TESTA
 ALFRED.

19) Date de dépôt : 23.06.00 Brevetin 0025.

20) Recherche préliminaire : Se reporter à la fin du
 résumé des documents cités dans le rapport de
 recherche préliminaire.

21) Références d'autres documents nationaux

- (5) Une micro-emulsion liquide comme de l'eau compre-
nant essentiellement
- une phase aqueuse
- un gant actif présentant un indice KB supérieur ou
égal à 30 et
- deux émulsions, le premier émulsion étant un
- soluté à associer sous forme d'un sel avec un mélange d'agents dégraissant, asséchant, adoucissant et ayant la propriété de dégrader, décomposer ou démolir les emulsions.

22) MICRO-EMULSIONS, PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET APPLICATION.

23) Mandataire(s) : RINUY SANTARELLI.

24) Un comprimé une tablette ou une capsule ou une poudre, asséchant, adoucissant et ayant la propriété de dégrader, décomposer ou démolir les emulsions.

La présente invention concerne de nouvelles micro-émulsions, leur procédé de préparation et leurs applications.

Un bon nombre d'agents actifs dans divers domaines sont efficaces mais ne peuvent pas être utilisés tels quels pour diverses raisons. Ils peuvent cependant tenir de leur trop forte efficacité pour être utilisés dilués, par effet, lorsqu'ils sont utilisés purs ou concentrés, être inflammables ou example sous forme d'émulsions pour un agent actif liquide.

Traditionnellement, la dispersion d'un solvant organique dans une phase continue aqueuse pour réaliser une émulsion nécessite l'utilisation d'agents de surface à caractère émulsifiant, d'agents hydrotropes comme xylyne-, toluene-, ou cumène sulfonate de sodium, et le plus souvent téers-solvants polaires comme l'isopropanol ou les éthers de glycol. A titre illustratif, une micro-émulsion classique de solvant téépénique à la composition polyoxyéthylenes / xylyne / alcool gras polyoxyéthylenes / nonylphénols ylique sulfonante : eau / alcool gras polyoxyéthylenes / nonylphénols améliorée par une augmentation de leur viscosité mais restant toutefois mauvaise. Leur mise en oeuvre nécessite généralement un appui d'énergie thermique et d'avoir recours à un disperser spécifique.

La longévité des émulsions de l'art antérieur est généralement tenue à la température. Elle ne peut donc utiliser qu'à froid.

De plus, l'homogénéité de ce type d'émulsions est sensible aux variations de température, ainsi qu'à la dilution aqueuse, et en conséquence de l'un ou l'autre la phase organique est relativement instable irréversible.

Ces défauts limitent leurs possibilités d'utilisations.

Convenablement sous agitation une phase aqueuse dans une phase organique (ou « inverse »), en présence d'agents de surface émulsoinnant, d'agents hydrotropes, et le cas échéant d'un tens solvant.

Il serait donc souhaitable de disposer de micro-émulsions faciles à réaliser, ne nécessitant pas d'appui d'énergie thermique par chauffage, d'une

- grande durée de conservation dans des conditions normales d'entreposage, et contenait des concentrations réduites d'agents de formulation, notamment des emulsifiants et d'agent hydrophobe.
- En outre, dans la mesure où ces micro-émulsions comprenaient des produits infatmables, leur dilution par de l'eau ou leur chauffage ne devraient pas conduire à des produits hélicitogénés présentant un risque d'inflammabilité correspondant au point d'éclair des produits inflammables largués à la surface de la composition. Elles devraient être de préférence stables jusqu'à des températures de 55°C au moins.
- Il serait également souhaitable que ces micro-émulsions stables soient obtenues avec le minimum de composants nécessaires autres que l'eau et l'agent actif liquide à émulsionner.
- Pour s'assurer de leur bonne stabilité, celles-ci devraient de plus être rapidement apparente par apparition d'un trouble ou décanalation de phases.
- Or après de longues recherches, la demanderesse a découvert avec étonnement que de nouvelles micro-émulsions d'un agent actif hydrophobe avec de l'eau répondant aux critères ci-dessus pouvaient être obtenues simplement, grâce à l'utilisation d'un mélange de deux émulsionnats.
- C'est pourquoi la présente demande a pour objet une micro-émulsion caractérisée en ce qu'elle est limpide comme de l'eau et qu'elle comprend deux émulsionnats, le second caractérisé par exemple eau dans huile (E/H) ou encore « multiple » (H/E ou E/H) et de préférence huile dans eau (H/E).
- deux émulsionnats, le premier émulsionnant étant un agent de surface anionique sous forme d'un sel avec un métal alcalin ou avec une base organique et le second émulsionnant étant un agent de surface ou un mélange d'agents de surface à caractère émulsionnant, non ionique, de préférence de même nature chimique que l'agent actif.
- 30 - deux émulsionnats, le premier émulsionnant étant un agent de surface anionique sous forme d'un sel avec un métal alcalin ou avec une base organique et le second émulsionnant un agent de surface ou un mélange d'agents de surface à caractère émulsionnant, non ionique, de préférence de même nature chimique que l'agent actif.

La phase aqueuse peut aussi renfermer si désiré un ou plusieurs composés hydrosolubles comme des acides ou des bases, des agents de viscosité, des agents anti-moussants, des biocides, des conservateurs comme le formal ou les parabens, des colorants, ou tout autre additif non préjudiciable à la stabilité des émulsions-clés. Cela pourra être utilisées dans les proportions habituelles dans les cas de micro-émulsions, tout particulièrement de 0,1 % à 2 % en poids. On peut facilement vérifier cette stabilité par chauffage.

La phase aqueuse est de préférence constituée d'eau notamment déminéralisée. Lorsque celle-ci n'est pas déminéralisée, la microémulsion comprend de préférence de plus un agent adoucissant tel qu'un phosphonate ou le sel tétrasodiure de l'acide éthylique diamine tétraacétique. Par exemple pour une eau du robinet de durée moyenne, l'agent adoucissant pourra représenter de l'ordre de 0,5% en poids de la composition.

alcohyles, les solvants polaires autres tels que les alcools terpeniques, les alcools gras (donc à haut poids moléculaire), les thiolés et les éthers compréhensifs de préférence de 1 à 15 atomes de carbone, notamment de 2 à 10 atomes de carbone, certains amines.

L'agent actif sera choisi notamment parmi les terpénées d'agrumes, particulièrement d'orange ; on retiendra tout particulièrement le di-limonène.

L'agent actif pourra être aussi une préparation à base de diméthylamides d'acides gras insaturés telle que celle commercialisée sous la dénomination DMA-D ou BUSSPERSE® 47 par la société BUCKMAN.

Il pourra être encore un agent actif utilisée en cosmétique, tel un agent hydratant comme l'huile d'onagre, l'urée, l'acide lactic, un agent apaisant et cicatrisant comme l'allatonine, un agent anti UV comme le phénoxycétanol ou le mexoryl®, un agent antivirélliassémant comme le rétinol,

α hydroxyacides, un agent antioxydant comme la vitamine C ou un agent actif le rétinoladéhyde, la vitamine A acide, un agent exfoliant comme les phamaçeutiques utilisable en dermatologie comme un corticostéroïde.

Les micro-émulsions ci-dessus pourront en outre comprendre un ou plusieurs additifs convenionnels choisis par exemple ceux précédemment cités, ainsi que les additifs solubles dans la phase non aqueuse comme les parfums. Ceux-ci pourront être utilisés dans les proportions habituelles dans le cas de micro-émulsions, tout particulièrement de 0,1 % à 2 % en poids.

Il est évident à l'homme de l'art que dans la présente demande produit considéré lorsqu'en contexte le justifie. C'est ainsi le cas par exemple lorsque l'on parle d'un « produit donné », il faut entendre « au moins un » émulsionnante.

Bien que les micro-émulsions ci-dessus ne nécessitent aucun aide à l'émulsification pour être stables, on pourra cependant si désiré adjondre une quantité réduite d'un tiers solvant alors représenté par exemple moins de 2% en poids de la micro-émulsion, notamment moins de 1 % de tout particulièrement que ou les tiers solvants pourront alors comme l'isopropanol ou les éthers de glycol.

Le ou les tiers solvants alors représentant moins de 1 % de tout particulièrement que ou les tiers solvants pourront alors représenter par exemple moins de 2% en poids de la micro-émulsion.

La présente demande a encore pour objet un procédé de préparation d'une micro-émulsion ci-dessus, caractérisée en ce que l'on prépare un premier émulsionnant puis, lorsqu'e le pré-mélange est si nécessaire la base destinée à saillir le premier et le second émulsionnats et si nécessaire la phase aqueuse, sous agitation, le mélange homogène en isoluant dans la phase aqueuse, sous agitation, le progrèsivemt sous agitation l'agent actif à emulsionner.

Par ailleur « progrèsivemt », l'on entend par exemple ajouter 10% V/V par minute.

Bien que cette préparation puisse se faire à chaud, elle présente l'avantage remarquable de pouvoir être réalisée à la température ambiante et rapidement, en quelques minutes d'agitation, par exemple à l'aide d'un agitateur à 1 ou 2 pales et éventuellement 1 contre pale, c'est-à-dire que le procédé nécessite un minimum d'énergie.

Les micro-émulsions objet de la présente invention possèdent de très stables lors du stockage, même au cours de longues périodes, ainsi qu'une progrèsivemt, mais toujours sans relargage de la phase organique sauf dans les proportions très importantes d'agent actif. Il faut attendre des quantités très importantes de l'agent actif pour descendre à la valeur toujours très élevée de 60°C.

Après congélation, les micro-émulsions de l'invention retrouvent leur stabilité, sans nécessité d'agitation.

En outre, les micro-émulsions de la présentation ont la clarté et l'instabilité de l'eau, ce qui permet de détecter, par appariion d'un trouble, toute la limpideur à 55°C, pouvant pour des concentrations à peine moindres de dégraisses, par exemple le délimonène, elles présentent un point de clair déjà dépasser 61°C, ce qui permet de les classer comme non inflammables 30

- vis à vis de leur utilisation et de leur transport selon la réglementation CEE en vigueur.
- La possibilité de les utiliser à des températures relativement élevées permet d'améliorer leurs performances dans le dégrillage, notamment par accroissement de leur pouvoir mouillant.
- Leur pH est habituellement neutre ou seulement légèrement acide, de l'ordre de 8 à 9. Elles sont toutefois plus efficaces dans le lavage que des micro-émulsions classiques de bases fortes jusqu'à un pH de 13 ou non-phénols polyéthoxylés, leur profil écologique en est nettement renforcé.
- Dans le cas plus particulier de l'utilisation de téréphènes à titre d'agent actif présentant un indice KB supérieur ou égal à 30 et de préférence à 40, ceux-ci sont bioxydables par des micro-organismes, par la faune et par la flore. Ils présentent une totale inertie chimique vis à vis de l'effet de serre. En effet, les émulsions de téréphène dans l'atmosphère sont plus de 600 fois supérieures à celles résultants de leurs utilisations industrielles. Leur faible tension de vapeur rend leur utilisation à la fois sûre et économique, dans la mesure où leurs pertes par évaporation sont réduites.
- Les micro-émulsions de l'invention présentent également une haute ingabilité à l'eau.
- Pour des micro-émulsions classiques de solvants dans l'eau, il est nécessaire d'ajuster chacun des constitutants en fonction de la concentration des solvants. Parmi les autres qualités remarquables des micro-émulsions selon l'invention, il y a lieu de noter que le simple réglage de la teneur en second émulsionnant permet de faire varier la teneur la simple réglage de la teneur en second émulsionnant, sans avoir à concevoir à chaque fois une formulation particulière, c'est à dire sans avoir à faire varier plusieurs paramètres de nature et de quantité de agents actifs sans avoir à faire varier la teneur en agents tenus en agents notamement fabriquer des micro-émulsions avec différents tenus en agents émulsionnant peuvent être utilisés pour égaler de la teneur en second émulsionnant, il y a lieu de noter que le simple réglage de la teneur en second émulsionnant peut ainsi être réalisé dans la formule.
- La souplesse d'utilisation des micro-émulsions de l'invention peut également être soulignée lorsque l'on sait que par exemple des micro-émulsions

de l'invention contenait une quantité de second émulsifiant comme Rhodocelan® HP de 6% permet de fabriquer des micro-émulsions de caractéristiques uniformes, contenant de 0,5 à 55 % de diluante par exemple sans autre réajustement de formule.

En outre, les micro-émulsions de l'invention peuvent dans la plupart des cas être diluées à l'eau sans perdre leur homogénéité, même avec chaffage.

Ces prophéties sont illustrées ci-après dans la partie expérimentale. Elles justifient l'utilisation des micro-emulsions de l'invention à titre de dégraisseant et nettoyant.

C'est pourquoi l'invention aussi pour objet les agents de nettoyage, de dégraisse ou de décapage qui comprennent une micro-emulsion de l'invention définie ci-dessus.

15	mécaniques avant assemblage ou peliture dans la métallurgie et l'industrie mécanique, l'entretien et la rénovation des fagades peintes, toutes bardages, menuiseries aluminium et bois, l'elimation de certains graffitis dans les bâtiments, le nettoyement des rues piétonnes, places de marché, camions et autres d'ordres ménagers, mobilier urbains dans la ville, le lavage extérieur des véhicules et batteux, l'entretien des textiles, revêtements de sols, mod�utes et tapis, le développement et d\'efluxage des plages de circuits imprimés en \'electronique, l'entretien des sols, le nettoyage des grilles et autres ménages, le nettoyage - renovation des marbres et granit.
20	La présente demande a enfin pour objet une composition cosmétique de une composition pharmaceutique comprenant une micro-émulsion ci-dessus.
25	La présente demande a enfin pour objet une composition cosmétique de 15 %, particulièrement moins de 8 % et tout particulièrement, moins de 15 %, de pr�eference moins pondéralement moins de 50 %, notamment moins de 25 %, de pr�eference moins caract�s�e en ce qu'il est constitué d'une composition ci-dessus renfermant
30	de 15 %, particulièrement moins de 8 % et tout particulièrement, moins de 15 %, de pr�eference moins pondéralement moins de 50 %, notamment moins de 25 %, de pr�eference moins caract�s�e en ce qu'il est constitué d'une composition ci-dessus renfermant

telle que de l'eau déminéralisée), par exemple l'eau d'un agent émulsifiant tel que par un compresseur ou la phase aqueuse

10

On a préparé des micro-émulsions répondant à la formule :

EXEMPLES 1 à 4

Les exemples qui suivent illustrent la présence demandée.

5 cl-dessus.

Les conditions préférables de mise en œuvre des micro-émulsions ci-dessus décrites s'appliquent également aux autres objets de l'invention visés

Les conditions préférables de mise en œuvre des micro-émulsions

valeurs ci-dessus.

que l'*Hostapur® SAS à 60 % de matière active*, étaut pris en compte dans les

6 2787348

Teneur en % Poids/Poids	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4
Eau déminéralisée	qsip 100 %	qsip 100 %	qsip 100 %	qsip 100 %
Soudé (microperles)	1,0 %	1,60 %	2,0 %	2,0 %
Tensayl® SB	7 %	12,30 %	14 %	14 %
(Acide dodécylbénzène sulfonique à 96 % de Matière Active)				
Rhodoclean® HP	2 %	4,5 %	5,5 %	6 %
d-limonene	1 %	15 %	25 %	55 %
Mélange de Parabens	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %
(conservateur)				
On a dissout totalement la soudé dans l'eau du robinet dans un dessus de la matière suivante :	On a préparé des micro-émulsions selon la présente invention ci-			
15 agitateur à hélice de 4 litres. Tout en maintenant une agitation constante, on incorpore très progressivement, en 5 minutes, jusqu'à ce que le mélange soit limpide, le Tensayl® SB (Acide dodécylbénzène sulfonique (96 % Matière Active). On ajuste alors le pH à 9 environ selon le cas avec la soude ou le	Tensayl® SB. Dans les cas où la proportion d'eau est faible (exemple 20			
imcorpore le Rhodoclean® HP (agencé de surface d'origine terpénone) puis	Rhodoclean®, on laisse refroidir tout en maintenant l'agitation constante, on			

Dans les exemples 5 à 7, on observe que l'on conserve les qualités progressivement, en 5 minutes, le d-limonene et le mélange de Parabens. On agitateur à 2 hélices superposées.

Les mêmes résultats ont été obtenus sur des lots de 4 tonnes avec un pH plus, on peut, comme tenu de la neutralité du milieu, ajouter un désoxy acide, sans perturber la formulation.

Dans les exemples 5 à 7, on observe que l'on conserve les qualités progressivement dans le tableau sous agitation.

On a préparé des micro-émulsions ci-dessus en mélangeant dans

Teneur en % Poids/Poids	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Eau déminéralisée	Rhodoclean® HP	Hostapur® SAS à 60 % de matière active	(alcané sulfonate solide secondaire)	d-limonene	Mélange de Parabens (conservateur)	0,05 %	0,05 %
				qsps 100 %	qsps 100 %	25,0 %	9,5 %	2 %	1 %	10 %	30 %
				qsps 100 %	qsps 100 %	35,0 %	35,0 %	4,5 %	6,0 %	6,0 %	6,0 %

On a préparé des micro-émulsions répondant à la formule :

EXEMPLES 5 à 7

Dans les exemples 2 à 4, on observe qu'une teneur pratiquement constante de premier émulsionnant permet d'émulsionner de 15 à 55 % de l'agent actif cholestérol. On constate que les micro-émulsions de l'agent actif cholestérol sont obtenues simplement par utilisation de deux émulsionnateurs, sans avoir besoin d'un autre agent de formulation (tiers solvant ou autre).

On a préparé des micro-émulsions répondant à la formule :

EXEMPLES D'APPLICATION				
Stabilité au chauffage				
Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	> 80 °C
Stabilité au chauffage	> 80 °C	> 80 °C	> 80 °C	> 60 °C
Stabilité au chauffage				
Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8	> 80 °C
Stabilité au chauffage	> 80 °C	> 80 °C	> 80 °C	> 80 °C
5 On n'observe aucun relargage de la phase organique, au delà de 80 °C, sauf à atteindre des concentrations très importantes d'agent actif.				
10 Point d'éclair				
Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	> 55 °C
Point d'éclair	> 61 °C	> 61 °C	> 61 °C	> 61 °C
Les compositions de l'invention ont un point d'éclair particulièrement élevé.				
Les compositions déémulsions des exemples 1 à 7 sont de remarquables compositions nettoyantes-dégraisantes liquides.				
15 EXEMPLE 8 : Emulsion nettoyante pour la peau				
Les micro-émulsions des exemples 1 à 7 sont de remarquables formule :				
On a préparé une émulsion nettoyante pour la peau répondant à la				
20 Hostapur® SAS à 60 % de matière active				
Eau déminéralisée				
Rhodoclean® HP				
CUTINA MD (HENKEL)				
4,0 %				

Example 6.

Le produit de l'exemple 9 est un gel opalescent semi épais tandis que le produit de l'exemple 10 est une pâte jaunâtre. Par dilution d'un volume de produit de l'exemple 9 dans trois volumes d'eau, on obtient la micro-emulsion de produit de l'exemple 10 dans un volume d'eau, ou deux volumes de produit de l'exemple 10 dans trois volumes d'eau.

Tout en maintenant une aggrégation constante, on incorpore très progressivement, en 5 minutes, le Rhodoclean® HFP dans le filmoneen, jusqu'à ce que le mélange soit limpide. On incorpore alors l'Hostapal® SAS. On ajoute alors pour l'exemple 8 la proportion d'eau désirée. On ajoute enfin le mélange de Parabens. On agite encore pendant 5 minutes et on s'assure de l'homogénéité du produit obtenu.

On a préparé des concentrés diluables selon la présente invention

0

répondant à la formule :

On a préparé des concentrations diluables pour micro-emulsion

EXEMPLES 9 et 10 : Concentres pour micro-emulsion

On prépare tout d'abord une micro-emulsion comme ci-dessus, puis incorporer les autres composants en phase liquide.

Conserveur 0,05 %

EUATANOL G (HENKEL)	5,0 %	Huile de paraffine visquueuse
	10,0 %	
	0,20 %	Allantoiné

1. Une micro-émulsion caractérisée en ce qu'elle est limpide comme de l'eau et en ce qu'elle comprend essentiellement deux émulsions, le premier émulsionnant étant un agent de surface - deux agents de surface à caractère émulsionnant, non liquide, un agent actif présentant un indice KB supérieur ou égal à 30 et un agent actif compréhensible à une phase aqueuse.
2. Une micro-émulsion selon la revendication 1, caractérisée en ce que le premier émulsionnant est un sel alcalin de l'acide dodécylbenzénique anionique sous forme d'un sel avec un métal alcalin ou avec une base organique et le second émulsionnant étant un agent de surface ou un alcalin soluble ou un alcalin solide soluble secondaire.
3. Une micro-émulsion selon la revendication 1, caractérisée en ce que le premier émulsionnant est un sel alcalin de l'acide dodécylbenzénique soluble ou un alcalin soluble solide soluble secondaire.
4. Une micro-émulsion selon la revendication 1 à 3, caractérisée en ce que les émulsionnats représentent 2 % à 30 % en poids de polyoxyéthylène avec 2 à 50 molécules d'oxyde d'éthylène, un alcool gras nonylphénol polyoxyéthylène ou un allylpolyglycoside de même valeur HLB que l'édit polyoxyéthylène avec 2 à 50 molécules d'oxyde d'éthylène, un alcool gras nonylphénol polyoxyéthylène caractérisée en ce que le second émulsionnant est un nonylphénol hémisynthétique d'origine terpénone (huile de pin) alcoolylées.
5. Une micro-émulsion selon la revendication 1 à 4, caractérisée en ce que le rapport du premier émulsionnant au second émulsionnant va de 85 parts à 50 parts du premier à 15 parts à 50 parts du second en poids.
6. Une micro-émulsion selon la une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le second émulsionnant est un agent de surface à caractère à caractère à caractère émulsionnant, non liquide, de même nature chimique que l'agent actif.

7. Une micro-emulsion selon la ligne des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le second émulsionnant est un mélange d'agents de surface hémisynthétiques d'origine terpénone (huile de pin) alcoolylés.

surface hemisynthétique d'origine terpenique (d'huile de pin) alcoolyles.

8. Un procédé de préparation d'une micro-emulsion selon l'une des
5 revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on prépare un pré-mélange

such as transmission costs, environmental costs, and economic costs.

comprend une micro-émulsion telle que définie à l'une des revendications 1 à 7.

10. The composition comprising a pharmaceutical composition which comprises ure micro-emulsion tellé que définie à l'une des revendications 1 à 7.

11. Un concentrate hydrodissoluble pour obtenir une micro-emulsion telle que définie à l'unité des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il renferme pondéralement moins de 50 % de phase aqueuse.

12. Un concentré hydrodissousable pour obtenir une micro-emulsion telle que défini à l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il est constitué d'une composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 7 et en ce qu'il renferme pondéralement moins de 15 % de phase aqueuse.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE INSTITUT NATIONAL RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE <small>N° d'annexation</small>		PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE de la établissements avant le dépôt des demandes devant le conseil des révendications 568286 F A 9816283 R
---	--	--